

**PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENEHEXAFLUOROPROPYLENE
COPOLYMER**

Patent number: JP52000887
Publication date: 1977-01-06
Inventor: SAKAI SHIYOUJI; ADACHI HOKIO
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: C08F2/16; C08F2/38; C08F4/34; C08F214/26
- european:
Application number: JP19750078325 19750623
Priority number(s): JP19750078325 19750623

Abstract not available for JP52000887

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP52000887

Publication Title:

**PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE
COPOLYMER**

Abstract:

PURPOSE:To prepare a tetrafluoroethylene-hexafluoroethylene copolymer having such as excellent heat stability that the melt viscosity will not decrease even at a temperature over 400 deg.C, by copolymerizing the monomers in suspension in the presence of a specific polymerization initiator and a molecular weight modifier.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>



(2,000円)

特 許 願

昭和 50 年 6 月 23 日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

2. 発明者

住所 大阪府摂津市一津屋 400 番地
氏名 サカイ ショウ ジ (ほか1名)
酒 井 正 二

3. 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
名称 (285) ダイキン工業株式会社
代表者 山 田 稔

4. 代理人 〒541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521
氏名 弁理士 (6214) 青山 稔 (ほか1名)

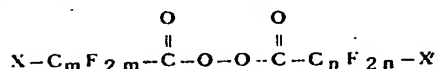
明 細 書

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

重合開始剤として一般式:



(たゞしXおよびX'はそれぞれHまたはFを意味する。XがHのときmは4~10の整数であり、Fのときmは3~7の整数である。X'がHのときnは4~10の整数であり、Fのときnは3~7の整数である。)で示されるジ(フルオロアシル)パーオキサイド、分子電調節剤として炭素数3~15の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを懸濁共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-887

⑬公開日 昭52.(1977) 1. 6

⑭特願昭 50-78325

⑮出願日 昭50.(1975) 6. 23

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 7342 45

6779 45

6779 45

7342 45

⑮日本分類

26(3)C121

26(3)C12

26(3)A14

26(3)A102

26(3)A273.1

⑮Int.Cl²

C08F214/26

C08F 2/16

C08F 2/38

C08F 4/34

(C08F214/26

C08F214/28)

3. 発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレン(以下TFEという。)とヘキサフルオロプロピレン(以下HFPという)共重合体の製造法、特に熱安定性にすぐれたTFE-HFP共重合体を効率的に製造する方法に関する。

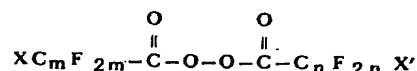
本発明の主な目的は、400℃以上にも達する高温領域においても熔融粘度の低下を起さない、熱的に極めて安定なTFE-HFP共重合体の効率的な製造方法を提供することにある。

従来より公知である、過硫酸アンモニウムを重合開始剤とする乳化重合によつて得られるTFE-HFP共重合体には、加熱成形時に熔融粘度の上昇や着色などポリマー末端の不安定性に起因する欠陥が認められ、これらの解決策としてたとえば重合開始剤としてジ(クロロフルオロアシル)パーオキサイド〔特公昭47-44031号〕やジ(フルオロアシル)パーオキサイド〔特公昭49-28675号〕を使用する方法が提案されている。

ところで、TFE-HFP共重合体は、一般に300~380℃、場合によつては440℃にもおよぶ高温で成形されており、これらの温度領域で熱的に安定であること、特に成形加工性や機械的強度などの点から溶融加熱時に溶融粘度が大きく変化したり、低下したりしないことが要求される。前記した重合開始剤としてジ(クロロフルオロアシル)パーオキサイドを用いる方法は、得られた共重合体について、300~380℃の比較的低温領域における溶融粘度の上昇を避けることはできるが、380℃以上の高温領域ではポリマー鎖の分解が起り、溶融粘度が低下するため、この要求を充分には満足することができない。また重合開始剤としてジ(フルオロアシル)パーオキサイドを用いる方法は、通常の条件下では任意の溶融粘度の共重合体を得ることが困難であり、重合開始剤を多量に使用するとか、重合速度を極端に遅くするなど工業的に不利な条件を採用せざるを得ない。

本発明者らは、TFE-HFP共重合体の製造

に見られる上記の如き欠陥を克服すべく種々研究を重ねた結果、特定の重合開始剤と分子量調節剤の存在下、水性媒体中でTFEとHFPを懸濁共重合させることにより、容易に前記目的を達成し得る事実を見出し、本発明を完成させるに至った。本発明の要旨は、重合開始剤として一般式：



(ただしXおよびX'はそれぞれHまたはFを意味する。XがHのときmは4~10の整数であり、Fのときmは3~7の整数である。XがHのときnは4~10の整数であり、Fのときnは3~7の整数である。)で示されるジ(フルオロアシル)パーオキサイド、分子量調節剤として炭素数3~15の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、TFEとHFPを懸濁共重合させることを特徴とするTFE-HFP共重合体の製造方法に存する。

塩素を有する化合物を重合開始剤ないしは分子量調節剤として用いて得られるTFE-HFP共

重合体は380℃以上の高温領域において熱劣化を起すのに対し前記の重合開始剤と分子量調節剤を組合せて使用することにより得られたTFE-HFP共重合体は少くとも400℃までは熱的に十分な安定性を示し、短時間では440℃に達する高温にも耐えるという驚くべき結果を示した。

本発明方法における重合開始剤として使用される前記ジ(フルオロアシル)パーオキサイドの具体例としては、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイドなどを挙げることができる。

分子量調節剤としては直鎖状、分枝状または環状構造のいずれでも使用でき、たとえばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなど、もしくはこれらの部分的にフッ素化され

たものが挙げられる。取り扱い上、特に炭素数4~8程度のものが好ましい。炭素数が2またはそれ以下の場合には重合圧力が高くなり過ぎ、16またはそれ以上の場合には分子量調節効果が低くなり、いずれも本発明方法における使用には適さない。また、不飽和結合を有するものもポリマー主鎖中に導入された場合熱安定性を著しく阻害するので好ましくない。

重合開始剤および分子量調節剤の使用量はその種類によつても異なるが、通常はモノマー(TFE+HFP)10万重量部に対しそれぞれ10~5000重量部および1~10000重量部の範囲で使用する。

本発明の重合反応は自体常套の方法によつて実施すればよい。たとえば攪拌機つきのオートクレーブに水を仕込み、これに先づHFPを圧入した後、必要量のTFEを圧入し、重合開始剤と分子量調節剤を加えて攪拌しつつ重合を開始する。重合の進行と共に圧力が低下するから、低下した圧力を補うようにTFEを圧入し、目的量の重合体

が生成するまで重合を続ける。重合の際の撹拌速度が低いと添加圧入するTFEの単量体液相への溶解が不十分であるから、あまり低い速度は好ましくない。重合終了後は残留する単量体を放出し、得られた重合体を温水で充分洗浄し、乾燥する。以上のようにして得られるTFE-HFP共重合体は粒状、粉末ないしは微粉末である。なお上記の共重合は必要に応じ乳化剤など他の添加剤の存在下で行うこともできる。

本発明によつて得られた共重合体は、圧縮成型、押出成型、射出成型、流動浸漬塗装などあらゆる溶融加工法によつてこれを加工することができ、酸化剤、還元剤、溶剤、薬品類に接すると否とを問わず、高温から極低温にわたる広範囲の温度条件下で安定であり、電気的、機械的および化学的用途に成型品として使用することができる。

以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより何ら制限を受けるものでないことは明らかである。なお、部とあるのはすべて重

量部である。また、生成ポリマーのHFP含有量(%)は厚さ約4.0μのフィルムの赤外線吸収スペクトルによつて980 cm^{-1} の波数における吸光度を2350 cm^{-1} の波数における吸光度で割つた値を3.2倍した数値で示した。なおまた、比溶融粘度は高化式フローテスターを用いて求めたもので、ポリマーを内容9.5mmのシリンダーに装填し、温度380℃に5分間保つたのち、7Kgのピストン荷重下に内容2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度(分)で53510を割つて得たものである。

実施例 1

水3000部を収容出来るジャケットつき撹拌式SUS-32オートクレーブに脱ミネラル、脱空気がした純水1000部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後これを排除し、これに先ずHFP1000部、次いでTFE100部を圧入し、温度を20℃に調節して、撹拌を開始した。これに重合開始剤としてジ(ω-ハイドロデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド2.8

部および分子量調節剤としてn-ペンタン0.1部を加えた。反応は直ちに始まつた。反応中、圧力の降下に応じてTFEを逐次追加し、一定圧力を保つようにした。かくして5時間反応を行つた後モノマーをバージしたところ、粒状粉末が生成していた。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、温度120℃の乾燥機で24時間乾燥し、ポリマー165部を得た。該ポリマーはHFP含有量9.8%、比溶融粘度 8.7×10^4 ポイズであつた。

実施例 2

分子量調節剤としてn-ブタン0.08部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量10.2%、比溶融粘度 3×10^4 ポイズのポリマー125部を得た。

実施例 3

重合開始剤としてジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド2.5部、分子量調節剤としてn-ヘプタン0.2部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量10.0%、比溶

融粘度 4.0×10^4 ポイズのポリマー170部を得た。

実施例 4

分子量調節剤として1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン5部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量10.4%、比溶融粘度 8.3×10^4 ポイズのポリマー216部を得た。

比較例 1

分子量調節剤として四塩化炭素30部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.8%、比溶融粘度 9×10^4 ポイズのポリマー298部を得た。

比較例 2

分子量調節剤を用いず純水の代わりにトリクロロトリフルオロエタン1500部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量10.0%、比溶融粘度 2.8×10^5 ポイズのポリマー300部を得た。

比較例 3

重合開始剤としてジ(トリクロロオクタフルオ

ロヘキサノイル)パーオキサイド3.2部を使用し、分子量調節剤を用いないほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.9%、比溶融粘度 3.2×10^5 ポイズのポリマー282部を得た。

比較例4

重合開始剤としてジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド3.2部、分子量調節剤として四塩化炭素30部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量10.1%、比溶融粘度 6.5×10^4 ポイズのポリマー280部を得た。

比較例5

重合開始剤としてジ(ω-ハイドロデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド6.8部を使用し、分子量調節剤を用いないほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.9%、比溶融粘度 6.5×10^4 ポイズのポリマー285部を得た。

比較例6

分子量調節剤としてメタン1部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.

9%、比溶融粘度 2.9×10^5 ポイズのポリマー240部を得た。

試験例1

実施例1および比較例1, 2, 3, 4ならびに5で得られたポリマーを空气中で380℃に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第1図に示す。比較例1, 2, 3および4のポリマーでは明らかに比溶融粘度の低下が認められるが、実施例1および比較例5のポリマーでは5時間に及ぶ熱処理でも何らの変化も認められない。

試験例2

実施例1および比較例1, 2, 3, 4ならびに5で得られたポリマーを空气中で400℃に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第2図に示す。比較例1, 2, 3, および4のポリマーでは熱劣化による比溶融粘度の低下が認められるが、実施例1および比較例5のポリマーではそのような低下が認められず、1時間に及ぶ熱処理にも耐える。

試験例3

実施例1および比較例1, 2ならびに5で得られ

たポリマーを空气中で440℃に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第3図に示す。比較例1および2のポリマーでは著しい熱劣化が認められる。比較例5および実施例1のポリマーにも熱劣化は認められるが、分子量調節を行わない前者に比しこれを行つた後者では緩やかで、短時間の成形には耐え得ることが理解できる。

試験例4

実施例1および比較例4のポリマーについて、400℃、40分間の熱処理の前後における降伏強度、破断強度および伸度を測定した。

測定方法は次のとおりである。

まず、試料粉末15gを直径8.0mmの円筒金型に充填し、これを電気炉に入れ、360℃に30分間保持する。ついで、60Kg/cm²の加圧下、同温度に1分間保持したのち、加圧下で水冷し、厚さ約1.2~1.3mmのシートを得る。このシートより、JIS K-6301にもとづく引張試験用試験片(ダンベル)を調製する。このダンベルを引張試験機(新興通信社製T.M-200D形万

能引張圧縮試験機)にチャック間距離40mmで挟持させ、25℃で引張速度200mm/分で引張り、応力を自動記録して、降伏点の引張強度と破断点の引張強度を求める。

結果を第1表に示す。この結果から、比較例4のポリマーは熱処理によりその物質的性質が劣化するが実施例1のポリマーでは殆ど劣化の認められない事実が理解できる。

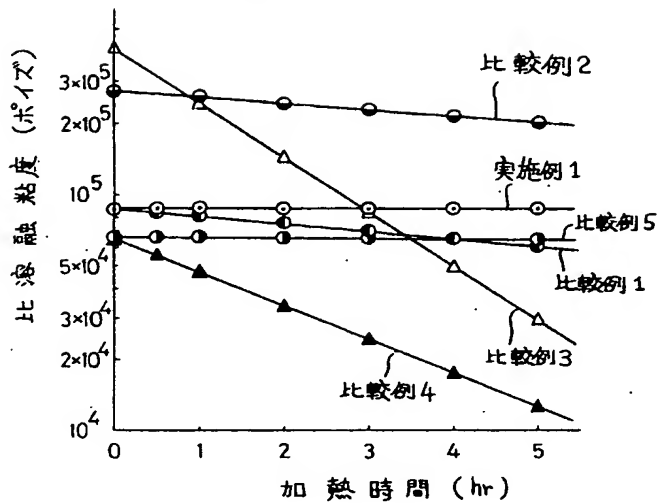
第1表

	熱 処 理 前			熱 処 理 後		
	降伏強度 (Kg/cm ²)	破断強度 (Kg/cm ²)	伸 度 (%)	降伏強度 (Kg/cm ²)	破断強度 (Kg/cm ²)	伸 度 (%)
実施例1	140	241	370	141	246	378
比較例4	141	232	372	154	170	162

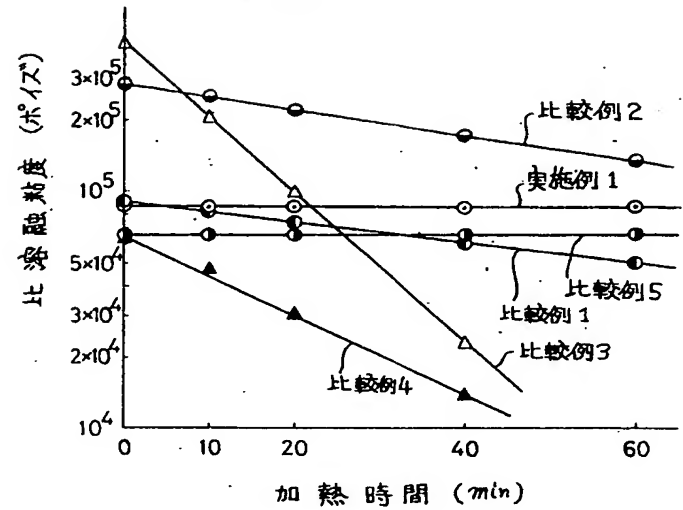
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図はそれぞれ380℃、400℃および440℃における実施例および比較例で得られたTFE-HFP共重合体の比溶融粘度の熱処理時間による変化を示すグラフである。

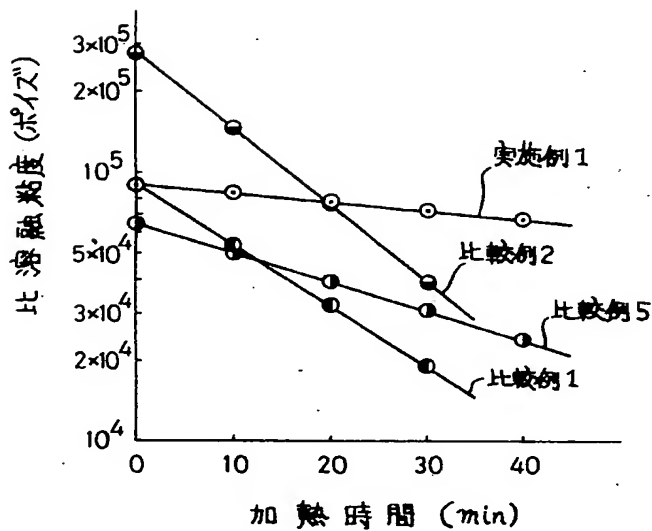
第1図



第2図



第3図



5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 委任状	1 通
(4) 願書副本	1 通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者 タカツキシキタシヨウワチョウ
住所 大阪府高槻市北昭和町23-21

氏名 ア 足 タ 立 ト 登 キ 起 オ 夫

(2) 代理人 〒541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521

氏名 弁理士 (6852) 田村 恭生



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和50年 10 月 18 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第 078325 号

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン
共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル

(285) ダイキン工業株式会社

名 称 代表者 山 田 稔

4. 代 理 人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士(6214) 青 山 稔 1 名

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」および
「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書中、次の箇所を補正します。

(1) 4 頁 3 行および下から 4 行

「懸濁」とあるを削除。

(2) 4 頁下から 2 行

「塩素」とあるを「フッ素以外のハロゲン原子」に訂正。

(3) 7 頁 9 行

「できる。」の後へ次の文章を挿入。

「さらにまた、塩素などフッ素以外のハロゲン原子を有する化合物であつても、反応条件下で連鎖移動能を有しないものや連鎖移動能を有しても得られる重合体の熱安定性を損なわない程度の量でなら添加することができる。」

(4) 8 頁 7 行および 9 行

「内容」とあるを「内径」に訂正。

(5) 9 頁 19 行

「0.2 部」とあるを「0.07 部」に訂正。

(6) 10 頁 4 ~ 5 行

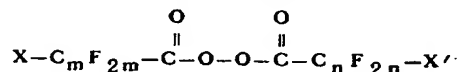
「1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン」とあ

るを「1, 1, 1-トリフルオロブタン」に訂正。

(7) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。

(別 紙)

1. 重合開始剤として一般式：



(ただし X および X' はそれぞれ H または F を意味する。X が H のとき m は 4 ~ 10 の整数であり、F のとき m は 3 ~ 7 の整数である。X' が H のとき n は 4 ~ 10 の整数であり、F のとき n は 3 ~ 7 の整数である。) で示されるジ(フルオロアシル)パーオキサイド、分子量調節剤として炭素数 3 ~ 15 の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 51 年 2 月 18 日

特 許 庁 長 官 殿



1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 078325 号

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロ
ピレン共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府 大阪市北区梅田 8 番地 新阪急ビル

名 称 (285) ダイキン工業株式会社
代 表 者 山 田 稔

4. 代 理 人

住所 大阪府大阪市東区本町 2-10 本町ビル内

氏名 弁理士 (6214) 青 山 稔 ほか 1 名



5. 補正命令の日付：(自 発)

6. 補正の対象：明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中次の箇所を補正します。

(1) 8 頁 8 行

「 7 号」とあるを「 5 号」と訂正。

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.